

(19) JAPANESE PATENT OFFICE

Official Patent Gazette

(11) Patent Application Announcement Sho 48[1973]-12690

(44) Publication Date: 23 April 1973

(51) Int.Cl.

(52) Japanese Classification

H 01 m 35/02

57 C 22

H 01 m 43/02

57 B 303

H 01 m 29/04

57 B 0

H 01 m 9/04

H01 m 13/06

Number of Claims: 1

(Total of 2 pages)

(54) Zinc Electrode

(21) Application No.: Sho 45[1970]-1253

(22) Application Date: 28 December 1969

(72) Inventor: Shuji Kutsumi
c/o Hitachi Maxell Company, Ltd.
Oaza Ushitora 200, Ibaraki-shi(71) Applicant: Hitachi-Maxell Company, Ltd.
Oaza Ushitora 200, Ibaraki-shi

Detailed Description of the Invention

This invention relates to a zinc electrode that is used in air-zinc batteries and nickel zinc batteries and its object is to improve battery performance.

Conventional zinc electrodes are made in the form of a paste in which zinc powder, a gelling agent and an electrolytic solution are kneaded or by molding a mixture of zinc powder and non-hydrophilic binding agent under increased pressure. In the former case, an excellent reaction for generating electricity can be effected because the electrolytic solution is sufficiently retained in the vicinity of the reaction surface of the zinc. However, the gelling agent undergoes degeneration and its function deteriorates in the electrolytic solution, or, if stored for a long period of time, the zinc powder and gelled electrolytic solution separate, with battery performance decreasing. On the other hand, in the latter case, although there is superior mechanical strength, because the binding agent is non-hydrophilic, there are the drawbacks that it is difficult to retain a sufficient quantity of electrolytic solution necessary for the reaction to generate electricity in the vicinity of the zinc reaction surface, that the zinc utilization rate is extremely poor and that the internal resistance of the battery increases.

This invention, by using an electrode comprised of a mixed molded body of zinc powder as the active substance and partially acetylated polyvinyl alcohol, provides an electrode that has a suitable mechanical strength for use as an electrode, that is stable in the presence of the electrolytic solution and that regularly holds the electrolytic solution necessary for reactions generating electricity in the vicinity of the zinc reaction surface.

We shall now describe a working example of this invention.

Thirty parts of an acetylated solution were taken, in which were mixed proportionately 50 parts of methanol (parts by weight, the same hereinafter), 20 parts of water, 22 parts of zinc sulfate and 10 parts of formalin. The solution was added to a mixed powder of 90 parts of amalgamated zinc powder and 10 parts of polyvinyl alcohol powder. After thorough mixing, the materials were then molded under increased pressure into a desired shape and were subjected to heat treatment for 30 minutes at 150°C. The polyvinyl alcohol was partially acetylated, and the zinc powder was bound and washed with water, with a porous zinc electrode being formed.

In this working example, we described a case in which an acetylated solution was added to a mixed powder of zinc and polyvinyl alcohol and heat treatment was performed. However, polyvinyl alcohol powder that has been partially acetylated in advance and zinc powder can be mixed and a porous electrode can be formed.

From the experimental results, it can be seen that the degree of acetylation of the polyvinyl alcohol should be 25 to 50 mol%, and, preferably, 35 to 40 mol%. When it is less than 25 mol%, there is a tendency for the mechanical strength of the electrode to decrease. When it exceeds 50 mol%, there is a tendency for acetylation to proceed to excess and for the holding capacity of the electrolytic solution to decrease.

As discussed above, this invention is comprised of a mixed molded body of zinc powder as the active substance and of partially acetylated polyvinyl alcohol. Because the partially acetylated polyvinyl alcohol is crosslinked with some of the hydroxyl groups and becomes poorly soluble in the electrolytic solution, it has sufficient mechanical strength even in the electrolytic solution. Further, because a sufficient quantity of electrolytic solution is regularly held in the vicinity of the zinc reaction surface due to the

hydroxyl groups that remain in the polyvinyl alcohol, electrical resistance is low and the zinc utilization rate amounts to a high rate of 80% or greater in the electrode of this invention, in contrast to electrodes using non-hydrophilic binders in which it is on the order of 50%, with the result that it can be effectively used.

The term acetylation in this invention is a general term for crosslinking by aldehydes. Similar results are obtained by both acetylation and butyrylation.

(57) Claim

1. A zinc electrode comprised of a mixed molded body of zinc powder and partially acetylated polyvinyl alcohol.

⑪ Int. Cl.

H 01 m 35/02
H 01 m 43/02
H 01 m 29/04
H 01 m 9/04
H 01 m 13/06

⑫ 日本分類

57 C 22
57 B 303
57 B 0

⑬ 日本国特許庁

⑭ 特許出願公告

昭48-12690

特 許 公 報

⑮ 公告 昭和48年(1973)4月23日

発明の数 1

(全2頁)

1

⑯ 亜鉛電極

⑰ 特 願 昭45-1253

⑱ 出 願 昭44(1969)12月28日

⑲ 発 明 者 玖津見周二

茨木市大字丑寅200日立マクセル株式会社内

⑳ 出 願 人 日立マクセル株式会社

茨木市大字丑寅200

発明の詳細な説明

本発明は空気-亜鉛電池やニッケル-亜鉛電池などに用いられる亜鉛電極に係り、電池性能の向上を目的とする。

従来の亜鉛電極は、亜鉛粉末とゲル剤と電解液を混練したペースト状のもの、あるいは亜鉛粉末と非親水性の結着剤の混合物を加圧成形したものが用いられている。前者は亜鉛の反応面近傍に電解液が十分保持されているから、良好な起電反応を行なうことができるが、ゲル剤が電解液中で変質してその機能が劣化したり、あるいは長期間保存しておくとき亜鉛粉末とゲル電解液が分離して、電池性能が低下することがある。一方後者は機械的強度にはすぐれているが、結着剤が非親水性であるため、亜鉛の反応面近傍に起電反応に必要な十分量の電解液を保持しておくことが難しく、亜鉛の利用率がきわめて悪く、電池の内部抵抗が高くなる欠点を有する。

本発明は活物質としての亜鉛粉末と、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールの混合成形体からなる電極を用いることにより、電極として適度の機械的強度を有し、電解液に対して安定で、かつ亜鉛の反応面近傍には常に起電反応に必要な電解液を保持した電極を提供するものである。

次に本発明の実施例について説明する。

メタノール50部(以下すべて重量部)、水

2

20部、硫酸亜鉛22部、ホルマリン10部の割合に混合したアセタール化溶液から30部を採取して、これをアマルガム化された亜鉛粉末90部とポリビニルアルコール粉末10部との混合粉末中に添加して、十分かきまぜたのちに所望の形状に加圧成形し、150°Cで30分間熱処理してポリビニルアルコールを部分的にアセタール化するとともに、亜鉛粉末を結着し水洗して多孔質の亜鉛電極を構成する。

この実施例では、亜鉛とポリビニルアルコールの混合粉末にアセタール化溶液を添加して、熱処理を行なったものについて説明したが、あらかじめ部分的にアセタール化されたポリビニルアルコール粉末と、亜鉛粉末を混合して多孔質の電極を構成することもできる。

ポリビニルアルコールのアセタール化度は実験結果から25~50mol%好ましくは35~40mol%で、25mol%未満では電極の機械的強度が低下する傾向にあり、50mol%を越えるとアセタール化が進み過ぎて電解液の保持能力が低下する傾向にある。

本発明は前述したように、活物質としての亜鉛粉末と、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールの混合成形体から構成されており、部分的にアセタール化されたポリビニルアルコールは、一部の水酸基が架橋して、電解液に対して難溶性になつているから、電解液中においても十分な機械的強度を有し、またポリビニルアルコール中に残存している水酸基によつて、亜鉛の反応面近傍に十分量の電解液を常に保持するから、電気抵抗が小さく、亜鉛の利用率も、非親水性の結着剤を用いた電極が50%程度であるのに対して、本発明の電極は80%以上の高率であり、有効に使用することができる。

本発明におけるアセタール化とは、アルデヒド類による架橋反応を総称するものであつて、たとえばアセタール化やブチラール化においても同

3

様の結果が得られる。

⑤特許請求の範囲

- 1 亜鉛粉末と、部分的にアセタール化されたポ

4

リビニルアルコールの混合成形体からなる亜鉛電極。